

363. N. Zelinsky:

Über die katalytische Reduktion im Vakuum.

[Aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie der
Universität Moskau.]

(Eingegangen am 7. August 1911.)

Die ersten Versuche über katalytische Reduktion im Vakuum habe ich vor einigen Jahren angestellt, und schon damals haben die von mir erhaltenen Resultate gezeigt, daß der Reduktionsvorgang auch unter stark vermindertem Druck stattfindet. Mich hat diese Frage auch in anderer Beziehung interessiert und zwar hinsichtlich des Reduktionsmechanismus in Gegenwart von Nickel, ob und inwieweit man die von Sabatier ausgesprochene und von den meisten Fachgenossen, auch von mir, akzeptierte Hypothese zulassen kann, welche in der Annahme von als Zwischenprodukt auftretenden Wasserstoffverbindungen des Nickels besteht. Im Vakuum sollten derartige Verbindungen schneller dissoziieren und schwieriger entstehen, und man könnte meinen, daß dadurch weniger günstige Bedingungen für den Verlauf der Reduktionskatalyse gebildet werden. Gegenwärtig habe ich diese Frage von neuem der Untersuchung unterzogen. Von experimenteller Seite läßt die »Katalyse im Vakuum« auch erwarten, daß viele hochsiedende Körper auf diese Weise hydrogenisiert werden können und dabei bei jener Temperatur des Katalysators — bis 250° —, bei welcher Nickel auf die Verbindung nicht zerstörend und nicht dehydrogenisierend einwirkt.

Ich habe mich überzeugt, daß tatsächlich viele Verbindungen im Vakuum bei 75–80 mm und sogar bei 25–40 mm reduziert werden können. Einige hierzu gehörige Beispiele führe ich nun an:

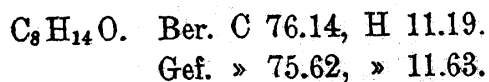
1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) wurde nach Knoevenagel¹⁾ dargestellt; die Hauptfraktion siedete bei 88–90° unter 12 mm und hatte $n_{22^{\circ}} = 1.4819$.

Durch das im Ölbad auf 150° erhitzte Keton wurde Wasserstoff durchgeleitet, der die Ketondämpfe in das auf 200° erhitzte Rohr mit Nickel führte, wobei in dem ganzen Apparat ein Vakuum von 75–80 mm eingestellt war. Bereits nach einmaligem Passieren des Ketons durch das Rohr mit dem Katalysator konnte aus dem stark veränderten Brechungsindex $n_{20^{\circ}} = 1.4494$ auf stattgefundene Hydrogenisation geschlossen werden. Nach dem Fraktionieren wurden 18 g mit dem Sdp. 67–69° bei 10 mm erhalten, die übrige Menge, ca. 26 g, siedete zwischen 69–80°. Letztere Portion lieferte bei der Destilla-

¹⁾ A. 281, 111; 297, 139.

tion unter gewöhnlichem Druck ca. 7 g zwischen 181—186° und 18 g zwischen 186—187°.

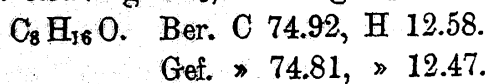
Die Fraktion 67—69° (10 mm) hatte $n_{22}^{\circ} = 1.4436$. Die Verbrennung lieferte:



Es wurde also ziemlich reines 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5), das nur geringe Mengen des ihm entsprechenden Alkohols enthielt, erhalten. Die Fraktion 186—187° wurde noch einmal destilliert und daraus ein zwischen 87—88° bei 17 mm siedender Anteil gesammelt.

Er erwies sich als reines 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5).

0.1922 g Sbst.: 0.5272 g CO_2 , 0.2141 g H_2O .



Isophoron¹⁾.

Von diesem ($n_{21.5}^{\circ} = 1.4789$) wurden 42 g in Reaktion genommen. Der Druck war 70—75 mm, die Temperatur des Nickels 180°, die Temperatur des Ölbades mit dem Keton 140°. Das Reduktionsprodukt wies eine starke Verminderung des Refraktionskoeffizienten auf $n_{22}^{\circ} = 1.4475$. Die Fraktionierung lieferte ca. 30 g mit der Siedetemperatur 78—79° bei 18 mm und $n_{21}^{\circ} = 1.4450$; wie die Analyse zeigt (C 76.33, H 11.58), bestand das Produkt hauptsächlich aus Dihydroisophoron.

Die höher siedende Fraktion (8 g) destillierte unter gewöhnlichem Druck zwischen 189—200° und stellte zweifellos ein Gemisch von Dihydroisophoron und Dihydroisophorol vor.

Das Regulieren des Wasserstoffstromes bei der Arbeit unter vermindertem Druck geschieht nach einiger Übung ziemlich bequem.

Die mitgeteilten Ergebnisse habe ich bereits im Jahre 1904 erhalten.

Weitere Resultate, die ich bezüglich der Hydrogenisation im Vakuum im laufenden Jahre erzielt habe, beabsichtige ich in nächster Zukunft mitzuteilen.

¹⁾ A. 297, 185.